

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

19 APR 2005

(43) 国際公開日  
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037925 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 67/04, C08K 5/10, 5/29

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013475

(22) 国際出願日: 2003年10月22日 (22.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-306642

2002年10月22日 (22.10.2002) JP

特願 2003-068387 2003年3月13日 (13.03.2003) JP

特願 2003-297209 2003年8月21日 (21.08.2003) JP

特願 2003-361345

2003年10月22日 (22.10.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 2丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 一也 (TANAKA, Kazuya) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 高木 潤 (TAKAGI, Jun) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 大橋 暁弘 (OHASHI, Akihiro) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5番8号

三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 加藤 幸男 (KATO, Yukio) [JP/JP]; 〒254-0019 神奈川県平塚市西真土二丁目1番35号 三菱樹脂株式会社 平塚工場内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 大島 由美子, 外 (OSHIMA, Yumiko et al.); 〒169-0075 東京都新宿区高田馬場1-20-10-203 進歩国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT FORMED FROM THE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いて形成された成形体

(57) Abstract: A resin composition which has excellent impact resistance and heat resistance and has almost intact biodegradability inherent in lactic acid resins. The resin composition comprises (A) a lactic acid resin and (B) an aromatic/aliphatic polyester having a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of 0°C or lower and a quantity of heat of crystal fusion (ΔH<sub>m</sub>) of 5 to 30 J/g and/or an aliphatic polyester which is not a lactic acid resin and has a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of 0°C or lower and a quantity of heat of crystal fusion (ΔH<sub>m</sub>) of 5 to 30 J/g, wherein the content of (B) the aromatic/aliphatic polyester having a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of 0°C or lower and a quantity of heat of crystal fusion (ΔH<sub>m</sub>) of 30 J/g or less and/or the aliphatic polyester which is not a lactic acid resin and has a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of 0°C or lower and a quantity of heat of crystal fusion (ΔH<sub>m</sub>) of 5 to 30 J/g is 5 to 25 wt. %.(57) 要約: 乳酸系樹脂が本来有している生分解性をほとんど損なうことなく、優れた耐衝撃性及び耐熱性を有する樹脂組成物である。この樹脂組成物は、(A) 乳酸系樹脂と、(B) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 0°C 以下で、結晶融解熱量 (ΔH<sub>m</sub>) が 5 J/g ~ 30 J/g である芳香族脂肪族ポリエステル、及び/又は、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 0°C 以下で、結晶融解熱量 (ΔH<sub>m</sub>) が 5 J/g ~ 30 J/g である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとを含有し、(B) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 0°C 以下で、結晶融解熱量 (ΔH<sub>m</sub>) が 30 J/g 以下である芳香族脂肪族ポリエステル、及び/又は、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 0°C 以下で、結晶融解熱量 (ΔH<sub>m</sub>) が 5 J/g ~ 30 J/g である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを 5 ~ 25 質量% 含有する。

WO 2004/037925 A1

## 明 細 書

樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いて形成された成形体

## 5 技術分野

本発明は、生分解性を有する樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いて成る射出成形体に関するものである。

背景技術

プラスチックの用途は、今や日常生活及び産業のあらゆる分野に浸透  
10 しており、全世界のプラスチックの年間生産量は約1億トンにも達して  
いる。その大半は使用後廃棄等されることが多く、焼却や埋立て等の処  
分が問題となっている。また、プラスチックの原料となる石油資源は枯  
渇が懸念されている。このように、プラスチックの廃棄処分は、地球規  
模での環境問題へと発展しつつある。

15 そのため、環境負荷を低減するプラスチックとして、自然環境下で経  
時的に分解、消失し、かつ、枯渇資源を原料としない材料の研究が行わ  
れている。このような材料として、植物原料プラスチックが、今日注目  
を集めている。植物原料プラスチックは、更に、リサイクル性にも優れ  
ている、循環型資源を利用したプラスチックであるという利点もある。

20 植物原料プラスチックの中でも、特に、乳酸系樹脂は澱粉の発酵によ  
り得られる乳酸を原料としており、化学工学的に量産可能であり、かつ、  
透明性、剛性、耐熱性等に優れていることから、ポリスチレン（P S）、  
ポリエチレンテレフタレート（P E T）等の代替材料として、フィルム  
分野や射出成形分野において利用され始めている。

25 しかし、乳酸系樹脂は、家電製品、自動車部品、射出成形品等に用い  
られているA B S樹脂と比較すると耐衝撃性が低いので、A B S樹脂の

代替材料にはなれない。

乳酸系樹脂の耐衝撃性を改良するために、脂肪酸エステルを添加し、結晶化処理を行うことが知られている（例えば、特開平 11-116784 号公報参照）が、脂肪酸エステルが核剤として働き、耐衝撃性を向上させる一方で、可塑剤としても機能するので、著しい耐熱性の低下をもたらす。また、室温における弾性率が低下するので、剛性を要求される用途には使用できないものであった。

特開平 10-87976 号公報には、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート／アジペート共重合体等のような、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が  $0^{\circ}\text{C}$  以下の脂肪族ポリエステルを配合することにより、耐衝撃性を改良できることが開示されているが、これらの脂肪族ポリエステルは結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）が  $30\text{ J/g}$  よりも大きいいため結晶性が高く、耐衝撃性を向上させる働きを担う非晶性部分の占める割合が少ない。そのため、これらの脂肪族ポリエステルの配合量を多くしなければ耐衝撃性を改良することができない。ところが、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルの配合量を多くすると、得られる成形体の軟質化や耐熱性の低下が生じてしまう。また、乳酸系樹脂は工業的に大量に生産されようとしており、原料供給面、および価格面において有利であるため、射出成形体に占める乳酸系樹脂の配合量が多い方が、製品を安定して、かつ安価に供給することができる。

さらに、これらの脂肪族ポリエステル系樹脂は、成形した後の製品が、長期に保管されたり、比較的長期にわたって使用される場合には、空気中の水蒸気や外部からの水分、あるいは成形品に収めた内容物からの水分によって、加水分解を起こし、機械物性の低下を招くなど、実用上大きな問題があった。特に、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $60\% \text{RH}$  以上の高温多湿の雰囲気下では、脂肪族ポリエステルは短期間で分解して、数時間から数週間で

使用できなくなることがあった。

#### 発明の開示

そこで、上記の点に鑑み、本発明は、乳酸系樹脂が本来有している生  
5 分解性をほとんど損なうことなく、優れた耐衝撃性及び耐熱性を有する  
樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いて形成された射出成形体を提供す  
ることを目的とする。

以上の課題を解決するため、

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、本発  
10 明を完成するに至った。

すなわち本発明の射出成形体は、(A) 乳酸系樹脂と、(B) ガラス  
転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim$   
 $30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び／又は、ガラス転移  
温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30$   
15  $\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとを含有し、該  
(B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ )  
が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び／又は、  
ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g}$   
 $\sim 30\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを  $5 \sim$   
20  $25$  質量%含有することを特徴とする。

ここで、(A) 乳酸系樹脂と、(B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$   
以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族  
脂肪族ポリエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下  
で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である、乳酸系樹  
25 脂以外の脂肪族ポリエステルとを、合計質量で  $90 \sim 70$  質量%、及び、  
(C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ )

が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを、 $10 \sim 30$  質量%含有することができる。

また、(D) 平均粒径が  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の無機フィラーを  $5 \sim 20$  質量%の範囲内で、更に含有することができる。

- 5    また、前記 (A) 乳酸系樹脂と、前記 (B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び/又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルと、前記 (C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとの合計質量が  $100$  質量部に対して、カルボジイミド化合物を  $0.5 \sim 10$  質量部含有することができる。

- 15    また、前記 (A) 乳酸系樹脂と、前記 (B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び/又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルと、前記 (C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとの合計質量が  $100$  質量部に対して、分子量が  $200 \sim 2,000$  の範囲にあるエステル化合物を  $0.5 \sim 5$  質量部配合することができる。

- 25    前記 (A) 乳酸系樹脂と、前記 (B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び/又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂

脂以外の脂肪族ポリエステルと、前記 (C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50\text{ J/g} \sim 70\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとの合計質量が 100 質量部に対して、屈折率が 2.0 以上である隠蔽性向上剤を 0.1 ~ 5 質量部の範囲内で配合することができる。

本発明の射出成形体は、上記いずれかの樹脂組成物を射出成形することにより形成されることを特徴とする。

ここでは、射出成形によって形成された成形体を、更に、温度  $60^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  の範囲で結晶化させることが好ましい。

10

本発明によれば、乳酸系樹脂が本来有している生分解性をほとんど損なうことなく、優れた耐衝撃性及び耐熱性を有する樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いて形成された射出成形体を提供することができる。

また、本発明によれば、更に耐加水分解性にも優れる樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いて形成された射出成形体を提供することができる。

15

#### 図面の簡単な説明

図 1 の (a) は、本発明の第 1 の実施形態にかかる射出成形体の平面図であり、(b) は正面図である。

20

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について説明する。

本発明の樹脂組成物は、(A) 乳酸系樹脂と、(B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  で

25

ある、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとを含有する。

ここで、(B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び/又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルは、樹脂組成物中、5～25質量%含有されることが必要であり、7～20質量%含有することが好ましい。(B) 成分の含有量が5質量%未満では、耐衝撃性の改良効果が得られず、25質量%より多いと、形成された成形体に軟質化や耐熱性の低下が生じる。

- 10 本発明に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリ(DL-乳酸)や、これら二種類以上の組み合わせからなる混合体である。

- 乳酸系樹脂のD乳酸(D体)とL乳酸(L体)との構成比は、L体：  
15 D体 =  $100:0 \sim 90:10$ 、もしくは、L体 : D体 =  $0:100 \sim 10:90$  であることが好ましく、L体 : D体 =  $100:0 \sim 94:6$ 、もしくは、L体 : D体 =  $0:100 \sim 6:94$  であることがより好ましく、L体 : D体 =  $99.5:0.5 \sim 94:6$ 、もしくは、L体 : D体 =  $0.5:99.5 \sim 6:94$  であることが特に好ましい。D体とL体  
20 との構成比がこの範囲内であれば、シートや成形体の耐熱性が得られ易く、用途の制限を受けずに広範囲の用途に用いることができる。

- 本発明においては、L体とD体との共重合比が異なる乳酸系樹脂をブレンドしてもよい。この場合には、複数の乳酸系樹脂のL体とD体との共重合比の平均値が上記範囲内に入るようにすれば良い。L体とD体の  
25 ホモポリマーと、共重合体をブレンドすることにより、ブリードのしにくさと耐熱性の発現とのバランスをとることができる。

乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法等の公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物等を直接脱水縮合重合して任意の組成を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

- 5     また、開環重合法（ラクチド法）では、乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、適当な触媒を使用して任意の組成、結晶性を有する乳酸系樹脂を得ることができる。ラクチドには、L-乳酸の二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の二量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドが
- 10    あり、これらを必要に応じて混合して重合することにより、任意の組成、結晶性を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

- 乳酸系樹脂は、さらに、上記いずれかの乳酸と、乳酸以外の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール及び／又は脂肪族ジカルボン酸との共重合体で
- 15    あってもよい。

- 他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体（L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸）、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-
- 20    メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

- 乳酸系樹脂に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール
- 25    等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等が挙げられる。



さらに、耐熱性向上等の必要に応じて、少量の共重合成分を添加することもでき、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸及び／又はビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いることもできる。

- 5    さらにまた、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。

- 本発明に使用される乳酸系樹脂は、重量平均分子量が 5 万～40 万の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 10 万～25 万の範囲で  
10    ある。乳酸系樹脂の重量平均分子量が 5 万より小さいと、機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、40 万より大きいと熔融粘度が高くなりすぎて成形加工性に劣ることがある。

- 本発明に好ましく使用される乳酸系樹脂としては、三井化学（株）製のレイシアシリーズ、カーギル・ダウ社製の Nature Works シリーズ等  
15    が挙げられる。

- 樹脂組成物を構成する（B）成分の芳香族脂肪族ポリエステル及び乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルは、それぞれ、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が  $0^{\circ}\text{C}$  以下である。結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）は、 $5\text{ J/g}$  以上であることが必要であり、 $\Delta H_m$  が  $10\text{ J/g}$  以上であることが好ましい。  
20    また、結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）は、 $30\text{ J/g}$  以下であることが必要であり、 $\Delta H_m$  が  $25\text{ J/g}$  以下であることが好ましい。（B）成分の結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）が  $30\text{ J/g}$  より大きいと、形成された成形体に軟質化や耐熱性の低下が起こる。

- また、（B）成分の芳香族脂肪族ポリエステル及び乳酸系樹脂以外の  
25    脂肪族ポリエステルは、それぞれ独立して、重量平均分子量が 1 万～50 万であることが好ましく、5 万～30 万であることが更に好ましく、

10万～30万であることが特に好ましい。これらのポリマーは、可塑剤として使用される低分子量の脂肪族ポリエステルとは区別され、両者の相違は、配合する乳酸系樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を低下させるか否かとして現れる。

- 5 (B) 成分の芳香族脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族鎖の間に芳香環を導入することによって結晶性を低下させたものを用いることができる。例えば、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、および脂肪族ジオール成分を縮合して得られる。

- 芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。また、脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分あるいは脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いてもよい。
- 10
- 15

本発明において、最も好適に用いられる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1, 4-ブタンジオールである。

- 20 脂肪族ジカルボン酸および脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルは生分解性を有することが知られているが、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、および脂肪族ジオール成分からなるポリエステルにおいて生分解性を発現させるためには芳香環と芳香環との間に脂肪族鎖が存在することが必要である。そのため、芳香族ジカルボン酸成分は50モル%以下であることが好ましい。
- 25

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が0℃以下であり、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ )

が 30 J/g 以下である芳香族脂肪族ポリエステルとしては、具体的には、テトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体、ポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体等が挙げられる。テトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体として、Eastman Chemicals 社製の「Estar Bio」を商業的に入手することができ、また、ポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体として、BASF 社製の「Ecoflex」を商業的に入手することができる。

- (B) 成分の乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしては、例えば、
- 10 乳酸系樹脂を除く、ポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラク톤類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等を挙げることができる。
  - 15 ここで使用されるポリヒドロキシカルボン酸としては、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体又は共重合体を挙げるすることができる。
  - 20 また、ここで使用される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合重合して得られ
  - 25 る脂肪族ポリエステルは、上記脂肪族ジオールと、上記脂肪族ジカルボン酸の中から、それぞれ1種類以上を選んで縮合重合することにより得

られる。また、必要に応じて、イソシアネート化合物等で分子量をジャンプアップして所望のポリマー（高分子）を得ることができる重合体とすることもできる。

環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステルとしては、  
5  $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等の環状モノマーの中から、1種類以上を選んで重合して得られるものが挙げられる。

合成系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、環状酸無水物とオキシラン類、具体的には、無水コハク酸と、エチレンオキサイド、プロピレン  
10 ンオキサイド等との共重合体等が挙げられる。

菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスをはじめとする菌体内でアセチルコエンチームA（アセチルCoA）により生合成される脂肪族ポリエステル等を挙げることができる。この脂肪族ポリエステルは、主にポリ- $\beta$ -ヒドロキシ酪酸  
15 （ポリ3HB）であるが、プラスチックとしての実用特性向上のために、吉草酸ユニット（HV）を共重合し、ポリ（3HB-CO-3HV）の共重合体にすることが工業的に有利である。一般的には、HV共重合比は0～40%である。さらに、長鎖のヒドロキシアルカノエートを共重合してもよい。

20 従来から、乳酸系樹脂の耐衝撃性を改良するためには、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを配合することが行われてきた。乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体と脂肪族多価アルコールとを縮合した脂肪族ポリエステルが用いられていた。代表的なものとして、昭和高分子（株）製のビオノーレシリーズ  
25 ズ等が知られている。

しかし、ビオノーレシリーズ等の脂肪族ポリエステルは、結晶融解熱

量 ( $\Delta H_m$ ) が  $30 \text{ J/g}$  よりも大きいので、耐衝撃性の改良効果を発現させるためには、脂肪族ポリエステルを多量に配合する必要がある。乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを多量に配合すると、成形体の軟質化や耐熱性の低下を生じるので、実用的な射出成形体を得られないという問題がある。

ところが、本発明のように、 $\Delta H_m$  が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である (B) 成分を用いれば、(B) 成分を  $5 \sim 25$  質量% 配合することによって、ビオノーレシリーズ等の脂肪族ポリエステルを  $25$  質量% より多く配合した場合と同等以上の耐衝撃性の改良効果が得られる。したがって、本発明のように (B) 成分を使用すれば、耐衝撃性と耐熱性を共に有する射出成形体の提供が可能になる。

本発明の樹脂組成物は、更に、(C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを含有することができる。(A) 成分及び (B) 成分の合計質量が  $90 \sim 70$  質量%、(C) 成分が  $10 \sim 30$  質量% の割合で、かつ、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の合計が  $100$  質量% となるように含有することが好ましい。(C) 成分を含有することによって、形成された成形体の弾性率を向上させることができ、成形体を金型等から取り出す際に、成形体の変形することを防止したり、成形後、成形体を結晶化する場合に成形体の変形を抑制することができる。

(C) 成分の芳香族脂肪族ポリエステルや、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしては、上記例示されたものと同様のもの、結晶化熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  のものを使用することができる。例えば、このような脂肪族ポリエステルとして、昭和高分子 (株) 製の商品名「ビオノーレ 1001」、商品名「ビオノーレ 1003」等が挙

げられる。

本発明の樹脂組成物は、更に、(D) 粒径が  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の無機フィラーを含有することができる。粒径が  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の無機フィラーを含有することによって、耐衝撃性の低下を最小限に抑えることができ、かつ、

5 樹脂組成物中への分散性が良好になる。

無機フィラーの含有量は、樹脂組成物中、 $5 \sim 20$  質量%であることが好ましい。このように無機フィラーを配合することにより、射出成形体を金型等から取り出す際に、成形体の変形することを防止することができ、また、加熱時に成形体が収縮したり、反りが生じたりすることを

10 防止することができる。無機フィラーの添加量が  $20$  質量%より多いと、成形体の強度低下が生じることがある。

本発明に用いられる無機フィラーの具体例としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、黒鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチ

15 モン、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、含水ホウ酸カルシウム、アルミナ、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノトライト、セピオライト、ウイスキー、ガラス繊維、金属粉末、ビーズ、シリカバルーン、シラスバルーン、層状ケイ酸塩等や、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム等の珪酸化合物あるいは珪酸化合物を主成分とする鉱物等が挙げ

20 げられる。ここで、珪酸化合物を主成分とする鉱物とは、珪酸化合物を鉱物中に  $50 \sim 100$  質量%、好ましくは  $70 \sim 100$  質量%含有することを意味し、珪酸化合物を主成分とする鉱物としては、例えば、珪酸カルシウムを主成分とするウォラストナイト、珪酸マグネシウムを主成分とするタルク、珪酸アルミニウムを主成分とするマイカ等が挙げられ

25 る。なお、珪酸化合物あるいは珪酸化合物を主成分とする鉱物は、光屈折率が  $1.5 \sim 1.8$  程度であることが好ましい。例えば、ウォラスト

ナイトは 1.63、タルクは 1.56、マイカは 1.56 である。更に、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物を配合する場合には、1 質量%～30 質量%の範囲内で配合することが好ましい。また、上記無機フィラーの表面を、チタン酸、脂肪酸、シランカップリング剤等で

5 処理しておいてもよい。このように無機フィラーの表面を処理しておくこと、樹脂との接着性が良好になり、無機フィラーの効果を向上させることができる。

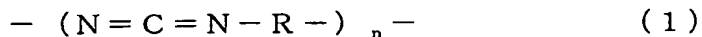
本発明においては、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計質量が 100 質量部に対して、(E)カルボジイミド化合物を 0.5～1

10 0 質量部配合することが好ましく、0.5～3 質量部配合することが更に好ましい。但し、(C)成分は 0 の場合もある。このようにカルボジイミド化合物を 0.5～10 質量部の範囲で配合することにより、得られる射出成形体に耐加水分解性を付与することができる。カルボジイミド化合物の添加量が 10 質量部より多いと、カルボジイミド化合物のブ

15 リードアウトが起こることがあり、そのため成形体の外観不良や、可塑化による機械物性の低下が起こることがある。また、生分解性やコンポスト分解性が損なわれることがある。

本発明に用いられるカルボジイミド化合物としては、下記一般式(1)に示す基本構造を有するものが挙げられる。

20



式中、n は 1 以上の整数であり、R は有機系結合単位を示す。例えば、R は、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかであることができる。また、

25 n は、通常、1～50 の間の適等な整数が選択される。n が 2 以上の整数である場合に、2 以上の R は同一でも異なってもよい。

- 具体的には、例えば、ビス（ジプロピルフェニル）カルボジイミド、  
ビス（ジプロピルフェニル）カルボジイミド、ポリ（4，4′-ジフェ  
ニルメタンカルボジイミド）、ポリ（p-フェニレンカルボジイミド）、  
ポリ（m-フェニレンカルボジイミド）、ポリ（トリルカルボジイミ  
5 ド）、ポリ（ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド）、ポリ（メチ  
ル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド）、ポリ（トリイソプロ  
ピルフェニレンカルボジイミド）等、および、これらの単量体が、カル  
ボジイミド化合物として挙げられる。これらのカルボジイミド化合物は、  
単独で使用しても、あるいは、2種以上組み合わせて使用してもよい。
- 10 本発明においては、ビス（ジプロピルフェニル）カルボジイミドを使用  
することが好ましい。

- 本発明の樹脂組成物は、（F）分子量が200～2,000の範囲内  
にあるエステル化合物を更に含有することができる。なお、エステル化  
合物の分子量は250～1,000の範囲内であることが更に好ましい。
- 15 エステル化合物の分子量が200未満であると、耐衝撃性の改良効果が  
得られず、成形体の表面にエステル化合物がブリードアウトする恐れが  
あり、分子量が2,000より大きいと、耐衝撃性の改良効果が得られ  
ないだけでなく、成形体の耐衝撃性を低下させることがある。このエス  
テル化合物は、（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計質量が1  
20 00質量部に対して、0.5～5質量部の範囲内で配合することが好ま  
しい。但し、（C）成分は0の場合もある。このように、上記エステル  
化合物を0.5～5質量部含有することにより、形成される射出成形体  
の耐衝撃性を更に向上させることができる。かかるエステル化合物の配  
合量が5質量部より多いと、射出成形体を形成する樹脂組成物の可塑性  
25 を招き、耐熱性の低下が生じることがある。

このようなエステル化合物としては、具体的には、ジイソデシルアジ



ペート、ジ（２－エチルヘキシル）アゼレート、ジ（２－エチルヘキシル）セバケート、ジ（２－エチルヘキシル）ドデカンジオネート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルセバケート、ジ（２－エチルヘキシル）アジペート、ジイソノニルアジペート、ジメチルアジペート、ジ  
5 ブチルアジペート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、トリエチルシトレート、ジイソブチルアジペート、ジ（２－エチルヘキシル）ドデカンジオネート、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート、２－エチルヘキシルベンジルフタレート、ジメチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、トリス（２－エチルヘキシル）トリメリテート、トリブチルトリメリテート、トリ（２－エチルヘキシル）トリメリテート、グリセリントリアセテート、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、（Ｇ）屈折率が２．０以上である隠蔽性向上  
15 剤を更に含有することができる。隠蔽性向上剤の配合量は、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計質量が１００質量部に対して、０．１～５質量部の範囲内であることが好ましく、０．５～２質量部の範囲内であることが好ましい。但し、（Ｃ）成分は０の場合もある。このように隠蔽性向上剤を配合することにより、形成される成形体の外観不良の  
20 主原因となるウェルドラインの外観を改善することができ、また、耐変色性の改良効果が得られるのである。ただし、隠蔽性向上剤の配合量が５質量部を超えると、隠蔽性が過剰になって着色性の問題が生じることがあるので、配合量は５質量部以下であることが好ましい。なお、珪酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物との関係においては、「珪  
25 酸化合物或いは珪酸化合物を主成分とする鉱物」が１００質量部に対して、０．１～１５質量部の範囲内で配合することが好ましく、１～１０

質量部の範囲内で配合することが更に好ましい。

本発明において、隠蔽性向上剤の屈折率は、2.3以上であることが好ましく、更に好ましくは2.7以上である。本発明に使用される屈折率が2.0以上の隠蔽性向上剤としては、酸化チタン、チタン酸鉛、チタン酸カリウム、酸化ジルコン、硫化亜鉛、酸化アンチモン、酸化亜鉛等が挙げられる。隠蔽性を効率よく向上させるためには屈折率の最も高い酸化チタン（屈折率2.76）を配合することが特に好ましい。なお、カルボジイミド化合物を添加すると、カルボジイミド化合物が窒素を含んでいることもあって、乳酸系樹脂は黄変し易くなるが、屈折率2.7  
10 以上の粒子（例えば、二酸化チタン）を配合することによって、変色防止効果を得ることができる。

また、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤、可塑剤等の添加剤を添加することもできる。使用される着色剤としては、アンサンスロン、アン  
15 スラキノン、アンスラピリミジン、イソイントリノン、インダンスロン、カーボンブラック、キナクリドン、キノフタロン、酸化チタン、酸化鉄、チオインジゴ、酸化二鉄亜鉛、ジオキサジン、ジケトピロロピロール、ナフトール、 $\beta$ ナフトール、二酸化チタン、ピラズロン、フタロシアニン、ベンズイミダズロン、ペリレン等が挙げられる。

20 次に、本発明の射出成形体の成形方法について説明する。

（A）乳酸系樹脂と、（B）成分である芳香族脂肪族ポリエステル等、及び、必要に応じて、（C）成分である芳香族脂肪族ポリエステル等、（D）無機フィラー、（E）カルボジイミド化合物、（F）エステル化合物、（G）隠蔽性向上剤、その他添加剤等の各原料を、同一の射出  
25 成形機に投入し、直接混合して射出成形することにより、射出成形体を得ることができる。あるいはまた、ドライブレンドした原料を、二軸押出

機を用いてストランド形状に押し出してペレット化し、その後、ペレットを、再度、射出成形機に戻し、射出成形体を形成することもできる。

いずれの方法で射出成形体を形成するにしても原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるが、各原料を均一に混合するためには後

5 者を選択することが好ましい。

具体的には、例えば、(A) 乳酸系樹脂と、(B) 成分である芳香族脂肪族ポリエステル等、及び、必要に応じて、(C) 成分である芳香族脂肪族ポリエステル等、(D) 無機フィラー、(E) カルボジイミド化合物、(F) エステル化合物、(G) 隠蔽性向上剤、その他添加剤等の

10 各原料を、それぞれ十分に乾燥して水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押し出してペレットを形成する。ただし、乳酸系樹脂はL-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、芳香族脂肪族ポリエステルの混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して、熔融押出温度を適宜選択することが好ましい。通常、100～250℃の温度範囲内で選択される。

形成したペレットを十分に乾燥し、水分を除去した後、例えば熱可塑性樹脂を成形する場合に一般的に採用される射出成形方法等を用いて、射出成形を行う。

具体的には、射出成形法、ガスアシスト成形法、射出圧縮成形法等の  
20 射出成形法によって射出成形体を得ることができる。また、その他目的に応じて、上記の方法以外でもインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用する事もできる。ただし、射出成形方法は、これらに限定されるものではない。

25 本発明に用いられる射出成形装置は、一般的な射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これらの成形機に用いられる成形

用金型及び付帯機器、金型温度制御装置及び原料乾燥装置等を備えている。

成形条件は、射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるために、熔融樹脂温度が $170^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$ の範囲で成形することが好ましい。

- 5 射出成形体を非晶状態で得る場合には、成形サイクル（型閉～射出～保圧～冷却～型開～取出）の冷却時間を短くするために、金型温度は可能な限り低温であることが好ましい。金型温度は、一般的には $15^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、チラーを用いることも望ましい。ただし、後結晶化時の成形体の収縮、反り、変形等を抑制するためには、 $15^{\circ}\text{C}$
- 10  $\sim 55^{\circ}\text{C}$ の範囲内でも高温側に設定することが好ましく、例えば、 $40^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

- また、無機フィラーを添加した成形体では、添加量が多いと成形体の表面にフローマークが発生し易くなるので、射出速度を、無機フィラーを添加しない場合より低速にする事が好ましい。具体例を示すと、例え
- 15 ば、タルクを13質量%添加した樹脂組成物を、肉厚2mmのプレート金型を備えたスクリー径25mmの射出成形機を用いて射出成形する場合には、射出速度が30mm/秒以下であればフローマークの発生しない成形体得られる。一方、無機フィラーを添加しない場合には、射出速度が50mm/秒でもフローマークは発生しない。

- 20 ヒケが発生しやすい場合には、保持圧力及び保持時間を十分に取ることが好ましい。例えば、保持圧力は $30\text{MPa}\sim 100\text{MPa}$ の範囲で設定されることが好ましく、保持時間は成形体の形状や肉厚によって1秒～15秒の範囲内で適宜設定されることが好ましい。例えば、上記の肉厚2mmのプレート金型を備えた射出成形機を用いて成形する場合に、
- 25 保持時間は3秒前後である。

本発明においては、射出成形によって得られた成形体に、熱処理を行

って結晶化させることが好ましい。このように成形体を結晶化させることにより、成形体の耐熱性をさらに向上させることができる。熱処理温度は、60～130℃の範囲であることが好ましく、70～90℃の範囲であることがより好ましい。熱処理温度が60℃より低いと、成形体の結晶化が進行せず、熱処理温度が130℃より高いと、形成された成形体を冷却する際に、成形体に変形や収縮が生じる。

熱処理時間は、材料の組成や熱処理装置、および熱処理温度に応じて適宜設定されるが、例えば、熱処理温度が70℃の場合には15分～3時間熱処理を行うことが好ましく、また、熱処理温度が130℃の場合には、10秒～30分間熱処理を行うことが好ましい。成形体を結晶化させる方法としては、射出成形後に金型の温度を上げて金型内で結晶化させる方法や、射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーターなどで結晶化させる方法等が挙げられる。熱処理の際には、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するためには、金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮すると、梱包した状態で熱処理を行うことが好ましい。

金型内で結晶化させるためには、加熱した金型内に溶融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持する。金型温度は60℃～130℃であることが好ましく、さらに好ましくは70℃～90℃である。金型温度が60℃より低いと結晶化に長時間を要し、サイクルが長くなり過ぎる。一方、金型温度が130℃より高いとリリース時に変形を生じることがある。

本発明において、射出成形体は、日本工業規格JISK-7110に基づくアイゾット衝撃強度（ノッチ付き、23℃）が15kJ/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。また、日本工業規格JISK-7191に基

づく荷重たわみ温度（A法、エッジワイズ方向）が50℃以上であることが好ましく、55℃以上であることが更に好ましい。

本発明における射出成形体は、優れた耐熱性、耐衝撃性、さらには耐加水分解性を備えているので、家電製品、自動車部品、その他の一般的な成形品として、使用することができる。例えば、本発明によって、電卓型成形体を形成することができる。図1（a）は、本発明の実施形態の1つである電卓型成形体の平面図であり、（b）はその正面図である。1～6は貫通孔の穴明き部であり、1は計算結果等を表示する窓部となる部分、2，3は数字等のキー部分となる部分、4，5，6は爪を掛ける部分である。

#### 実施例

以下に、実施例を示して、本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は下記に示すような条件で測定を行い、算出した。また、各実施例における評価は、下記に示す評価方法に基づいて行った。

##### （1）耐衝撃性

JISK-7110に基づいて、ノッチ付き2号A試験片（長さ64mm×幅12.7mm×厚さ4mm）を作製し、衝撃試験機（安田精機（株）製の「万能衝撃試験機No. 258」）を用いて、23℃におけるアイゾット衝撃強度の測定を行った。アイゾット衝撃強度は、15kJ/m<sup>2</sup>を実用基準とした。

##### （2）耐熱性

JISK-7191に基づいて試験片（長さ120mm×幅11mm

×厚さ 3 mm) を作製し、荷重たわみ温度試験装置 (東洋精機 (株) 製の「S-3M」) を用いて、荷重たわみ温度の測定を行った。ただし、測定は、エッジワイズ方向、試験片に加える曲げ応力は 1.80 MPa の条件で行った。荷重たわみ温度は、50℃以上を実用基準とした。

5

### (3) 寸法安定性

電卓型金型を準備し、東芝機械 (株) 製の射出成形機「IS50E」を用い、図 1 に示すような形状の電卓型非晶性成形体を得た (X = 約 7.6 cm、Y = 12.2 cm)。この時の成形条件は、シリンダー温度 10 95℃、金型温度 25℃、射出圧力 110 MPa、射出時間 1.5 秒、保持圧力 80 MPa、保持時間 3.0 秒、背圧 10 MPa、スクリュウ回転数 110 rpm であった。

成形後、測定室内 (温度 23℃、湿度 50% RH) で成形体を 24 時間静置し、図 1 に示す X と Y の寸法を測定した。その後、70℃で 3.15 時間、熱処理を行った。ただし、熱処理は、恒温恒湿オーブンを用い、成形体に負荷のかからない状態で静置させて行った。熱処理後、直ちに成形体を取り出し、測定室内で 24 時間静置した後、再度、X と Y の寸法を測定し、熱処理による収縮率を算出した。ただし、X と Y の寸法の測定には三次元測定機を用いた。また、評価は下記評価基準に基づいて 20 行った。

#### 評価基準：

「○」 X と Y の収縮率が共に 1.0% 未満であり、反りが生じなかったもの

「△」 X と Y の収縮率のいずれかが 1.0 以上、2.0 未満であり、  
25 また、反りは生じるが、用途によっては実用範囲内であるもの

「×」 X と Y の収縮率が共に 2.0 以上であり、大きな反りが生じ

たもの

(4) 脂肪族ポリエステル系樹脂の重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、溶媒クロロホルム、溶液濃度 0.2 wt/vol %、溶液注入量 200  $\mu$ L、溶媒流速 1.0 mL/分、溶媒温度 40  $^{\circ}$ C で測定を行い、ポリスチレン換算で、乳酸系樹脂の重量平均分子量を算出した。ただし、用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2000000、430000、110000、35000、10000、4000、600 である。

10

(5) 耐加水分解性

85  $^{\circ}$ C、80 % RH の条件で湿熱試験を行い、100 時間経過後の分子量保持率を下記式により算出した。分子量保持率は、70 % 以上を実用基準とした。

15

$$\text{分子量保持率 (\%)} = \frac{\text{湿熱試験後の重量平均分子量}}{\text{湿熱試験前の重量平均分子量}} \times 100$$

20 (6) 結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ )

成形体を 5 mm  $\phi$  で 10 mg 程度の鱗片状に削り出し、示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製、「DSC-7」) を用いて、日本工業規格 JIS-K7121 に基づき昇温測定を行い、サーモグラムを作成する。得られたサーモグラムから結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) を読み取った。

25

(7) 耐変色性



成形体を、スガ試験機（株）製の「サンシャインウェザーメータ S 80」を用いて、ブラックパネル温度が63℃で曝露試験を行った。ただし、50時間、100時間、200時間、及び、500時間曝露した時の変色の度合いを、下記評価基準に基づき評価を行った。200時間  
5 曝露を行った時の評価において、変色なしと評価されたものを合格レベルとした。

評価基準：

- 変色なし
- 10 △ やや変色あり
- × 変色あり

#### （8）着色性

各実施例及び比較例においてドライブレンドした樹脂組成物に、色見  
15 本（イ、PANTONE 802C（ライトグリーン）、ロ、PANTONE 803C（イエロー）、ハ、PANTONE 804C（オレンジ））に、できるだけ近づけるように量を調整しながら着色剤を加え、三菱重工（株）製の40mmφ小型同方向二軸押出機を用い、押出温度190℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを  
20 東芝機械（株）製の射出成形機「IS50E」（スクリー径25mm）を用い、L100mm×W100mm×t3mmの板材（以下、「3mm板」と称す）を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

- 1）温度条件：シリンダー温度（195℃）、金型温度（25℃）
- 25 2）射出条件：射出圧力（110MPa）、射出時間（1.5秒）、保持圧力（80MPa）、保持時間（3.0秒）、

3) 計量条件：スクリー回転数 (110 rpm)、背圧 (10 MPa)

得られたプレート型射出成形体と色見本の色味を比較し、下記評価基準に基づき評価を行った。なお、色見本イ、ロ、ハとの色味比較評価において、2項目以上が記号「○」の評価であったものを合格レベルとした。

評価基準：

- 射出成形体と色見本との色味が一致
- 10 △ 射出成形体と色見本の色味がほぼ一致
- × 射出成形体と色見本の色味が不一致

実施例 I

(実施例 I-1)

- 15 乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製の「Nature Works 4032D」(L-乳酸/D-乳酸=98.5/1.5、重量平均分子量20万)と、芳香族脂肪族ポリエステルとして Eastman Chemicals 社製の「Estar Bio」(テレフタル酸22モル%、アジピン酸28モル%、1,4-ブタンジオール50モル%、 $\Delta$
- 20 Hm=21.6 J/g)を用いた。「Nature Works 4032D」と「Estar Bio」とを、質量比で90:10の割合でドライブレンドした後、三菱重工(株)製の40mm $\phi$ 小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械(株)製の射出成形機「IS50E」(スクリー径25mm)を用い、L100mm $\times$ W100mm $\times$ t3mm、またはt=4mmの、厚さが異なる2種類の板材(以下、それぞれ「3m
- 25

m板」、「4 mm板」と称す)を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

- 1) 温度条件：シリンダー温度 (195℃)、金型温度 (20℃)
- 2) 射出条件：射出圧力 (115 MPa)、保持圧力 (55 MPa)
- 5 3) 計量条件：スクリュウ回転数 (65 rpm)、背圧 (15 MPa)

次に、得られた射出成形体をベーキング試験装置 ((株) 大栄科学精器製作所製、「DKS-5S」) 内に静置し、70℃で3.5時間熱処理を行った。4 mm板を用いてアイゾット衝撃強度、3 mm板を用いて  
10 荷重たわみ温度の評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例 I-2)

実施例 I-1 において、「Nature Works 4032D」と、「Ea s t a r B i o」とを、質量比が85:15の割合でドライブレンドした以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I-1 と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

(実施例 I-3)

20 実施例 I-1 において、「Nature Works 4032D」と、「Ea s t a r B i o」とを、質量比が80:20の割合でドライブレンドした以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I-1 と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

25

(実施例 I-4)

T<sub>g</sub>が0℃以下であり、かつΔH<sub>m</sub>が30 J/g以下である芳香族脂肪族ポリエステルとして、BASF社製の「Ecoflex F」（テレフタル酸24モル%、アジピン酸26モル%、1,4-ブタンジオール50モル%、ΔH<sub>m</sub>:21.0 J/g）を用いた。実施例1において、  
5 「Nature Works 4032D」と「Eastar Bio」とをドライブレンドする替わりに、「Nature Works 4032D」と「Ecoflex F」とを、質量比が85:15の割合でドライブレンドした以外は実施例I-1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例I-1と同様の評価を行った。  
10 た。その結果を表1に示す。

(実施例I-5)

T<sub>g</sub>が0℃以下であり、かつΔH<sub>m</sub>が50 J/g以上である芳香族脂肪族ポリエステルとして、ポリブチレンサクシネート（昭和高分子  
15 (株)製の「ビオノーレ1001」、ΔH<sub>m</sub>=58.0 J/g）を用いた。実施例I-1において、「Nature Works 4032D」と「Eastar Bio」とをドライブレンドする替わりに、「Nature Works 4032D」、「Ecoflex F」、及び、「ビオノーレ1001」を、質量比が65:15:20の割合でドライ  
20 ブレンドした以外は実施例I-1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例I-1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

(実施例I-6)

25 樹脂Aの作製:

1,4-ブタンジオールが30モル%、1,4-シクロヘキサジメ

タノールが20モル%、コハク酸が40モル%、アジピン酸が10モル%の組成となるように、下記方法で樹脂Aの重合を行った。

- すなわち、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、コハク酸、および、アジピン酸を、反応器中で窒素雰囲気下に
- 5 おいて200℃で2時間反応させた後、窒素を停止して10mmHgの減圧下において4時間エステル化反応を行った。反応生成物に、触媒としてテトライソプロポキシチタンを添加し、220℃、5mmHgの減圧下において7時間、脱グリコール反応を行った。凝集水を取り除いた後、ヘキサメチレンジイソシアネートを添加し、200℃で1時間カップ
- 10 プリング反応を行って、樹脂Aを作製した。得られた樹脂Aの重量平均分子量は20万であり、結晶融解熱量( $\Delta H_m$ )は23.7 J/gであった。

- ガラス転移温度( $T_g$ )が0℃以下であり、かつ $\Delta H_m$ が5~30 J
- 15 /gである乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとして、樹脂Aを使用した。実施例1において、「Nature Works 4032D」と「Easter Bio」とをドライブレンドする替わりに、「Nature Works 4032D」と、「樹脂A」とを、質量比が85:15の割合でドライブレンドした以外は実施例1と同様にして、射出成
- 20 形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【表 1】

5

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	
10	配合	Nature Works 4032D	90	85	80	85	65	85
		Eastar Bio ( $\Delta H_m=21.6\text{J/g}$ )	10	15	20			
		Ecoflex F ( $\Delta H_m=21.0\text{J/g}$ )				15	15	
		ピオノーレ 1001 ( $\Delta H_m=58.0\text{J/g}$ )					20	
		樹脂 A ( $\Delta H_m=23.7\text{J/g}$ )						15
アイゾット衝撃強度 ( $\text{kJ/m}^2$ )		18	28	34	28	32	24	
荷重たわみ温度 (°C)		59	57	56	57	55	58	

15 表 1 から明らかなように、実施例 I-1～6 の射出成形体は、アイゾット衝撃強度が  $15\text{ kJ/m}^2$  以上、荷重たわみ温度が  $50^{\circ}\text{C}$  以上であり、耐衝撃性及び耐熱性ともに優れていることが分かった。

(実施例 I-7)

20 無機フィラーとしてタルク（日本タルク株式会社製の「SG-95」）を用いた。実施例 I-1 において、「Nature Works 4032D」と「Eastar Bio」とをドライブレンドする替わりに、「Nature Works 4032D」と、「Eastar Bio」と、「SG-95」とを、質量比が  $80:15:5$  の割合でドライブレンドした以外は実施例 I-1 と同様にして、射出成形体を作製

25 した。得られた射出成形体について、実施例 I-1 と同様にして、アイ

ゾット衝撃強度、荷重たわみ温度の測定を行い、また、得られた成形体について寸法安定性の評価も行った。その結果を表2に示す。

(実施例 I - 8)

- 5 実施例 I - 7において、「Nature Works 4032D」と、「E a s t a r B i o」と、「SG-95」とを、質量比が75 : 15 : 10の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 7と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I - 7と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

10

(実施例 I - 9)

- 実施例 I - 7において、「Nature Works 4032D」と、「E a s t a r B i o」と、「SG-95」とを、質量比が70 : 15 : 15の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 7と同様にして、  
15 射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I - 7と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

(実施例 I - 10)

- 実施例 I - 7において、 $T_g$ が $0^{\circ}\text{C}$ 以下、 $\Delta H_m$ が $50\text{ J/g}$ 以上で  
20 ある乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとして「バイオノーレ1001」を更に使用し、「Nature Works 4032D」と、「E a s t a r B i o」と、「SG-95」と、「バイオノーレ1001」とを、質量比が55 : 15 : 10 : 20の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 7と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出  
25 成形体について、実施例 I - 7と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【表 2】

		実施例 I-7	実施例 I-8	実施例 I-9	実施例 I-10
5	Nature Works 4032D	80	75	70	55
	配合 Estar Bio ( $\Delta H_m=21.6\text{J/g}$ )	15	15	15	15
	SG-95	5	10	15	10
	ビオノーレ 1001 ( $\Delta H_m=58.0\text{J/g}$ )				20
	アイゾット衝撃強度 ( $\text{kJ/m}^2$ )	24	21	17	25
10	荷重たわみ温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	57	57	58	57
	寸法安定性	$\Delta$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$

表 2 から明らかなように、実施例 I-7～10 の射出成形体は、アイゾット衝撃強度が  $15\text{ kJ/m}^2$  以上、荷重たわみ温度が  $50^{\circ}\text{C}$  以上で  
 15 あり、耐衝撃性及び耐熱性ともに優れていることが分かった。

また、電卓型の成形体について行った寸法安定性の評価は良好な結果を示した。

(比較例 I-1)

20 実施例 I-1 において、芳香族脂肪族ポリエステルを配合せずに、乳酸系樹脂として「Nature Works 4032D」を 100 質量部用いてペレットを作製した。このペレットを用いて実施例 I-1 と同様にして射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I-1 と同様の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

25

(比較例 I-2)



実施例 I - 1 において、 $T_g$  が  $0^{\circ}\text{C}$  以下、 $\Delta H_m$  が  $30\text{ J/g}$  以下である芳香族脂肪族ポリエステルに、脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の「ビオノーレ 1001」、 $\Delta H_m = 58.0\text{ J/g}$ ）を用い、「Nature Works 4032D」と、「ビオノーレ 1001」とを、質量比が 75 : 25 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

#### 10 （比較例 I - 3）

実施例 I - 1 において、芳香族脂肪族ポリエステルの代わりに、脂肪族ポリエステルとして、ポリブチレンサクシネート 80 モル% / アジペート 20 モル% 共重合体（昭和高分子（株）製の「ビオノーレ 3003」、 $\Delta H_m = 43.0\text{ J/g}$ ）を用い、「Nature Works 4032D」と「ビオノーレ 3003」とを、質量比 85 : 15 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I - 1 と同様の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

#### 20 （比較例 I - 4）

実施例 I - 1 において、芳香族脂肪族ポリエステルの代わりに、脂肪族ポリエステルとして、ポリブチレンサクシネート 80 モル% / アジペート 20 モル% 共重合体（昭和高分子（株）製の「ビオノーレ 3003」、 $\Delta H_m = 43.0\text{ J/g}$ ）を用い、「Nature Works 4032D」と「ビオノーレ 3003」とを質量比 70 : 30 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 1 と同様にして、射出成形体を作

製した。得られた射出成形体について、実施例 I - 1 と同様の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【表 3】

5

10

		比較例 I - 1	比較例 I - 2	比較例 I - 3	比較例 I - 4
配合	Nature Works 4032D	100	75	85	70
	バイオノーレ 1001 ( $\Delta H_m=58.0\text{J/g}$ )		25		
	バイオノーレ 3003 ( $\Delta H_m=43.0\text{J/g}$ )			15	30
アイゾット衝撃強度 ( $\text{kJ/m}^2$ )		4	8	10	17
荷重たわみ温度( $^{\circ}\text{C}$ )		67	54	48	44

15 表 3 から明らかなように、比較例 I - 1 ~ 3 の射出成形体は、アイゾット衝撃強度が  $15\text{ kJ/m}^2$  未満であり、耐衝撃性に劣っていることが分かった。また、比較例 I - 3 ~ 4 の射出成形体は、荷重たわみ温度が  $50^{\circ}\text{C}$  未満であり、耐熱性に劣っていることが分かった。

20 (実施例 I - 11、12)

実施例 I - 1 において、さらに、カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製の「スタバクゾール P」(芳香族ポリカルボジイミド：シリカ = 95 : 5) を用いた。実施例 I - 1 において、「Nature Works 4032D」と「Estar Bio」とをドライブレンドする替わりに、  
25 「Nature Works 4032D」と、「Estar Bio」と、「スタバクゾール P」とを、質量比 85 : 1

5 : 1. 5、あるいは、質量比 85 : 15 : 3. 0 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体のそれぞれについて、耐加水分解性の評価として分子量保持率を求めた。その結果を表 4 に示す。

5

(実施例 I - 1 3)

実施例 I - 1 において、さらに、カルボジイミド化合物として、ビス  
(ジプロピルフェニル) カルボジイミド (ラインケミー社製の「スタバ  
クゾール I」) を用いた。実施例 1 において、「Nature Wor  
ks 4032D」と「Estar Bio」とをドライブレンドする  
10 替わりに、「Nature Works 4032D」と、「Estar  
Bio」と、「スタバクゾール I」とを、質量比 85 : 15 : 1.  
5 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 1 と同様にして、射出  
成形体を作製した。得られた射出成形体について、耐加水分解性の評価  
15 として分子量保持率を求めた。その結果を表 4 に示す。

【表 4】

		実施例 I - 1 1	実施例 I - 1 2	実施例 I - 1 3
20	Nature Works 4032D	85	85	85
	Estar Bio ( $\Delta H_m=21.6\text{J/g}$ )	15	15	15
	スタバクゾール P	1.5	3.0	
	スタバクゾール I			1.5
分子量保持率 (%)		93	98	94

25

表 4 から明らかなように、実施例 I-11～13 の射出成形体は、70%以上の分子量保持率を示し、耐加水分解性の評価において良好な結果を示した。

#### 5 (実施例 I-14)

実施例 I-1 において、「Nature Works 4032D」と「Estar Bio」とをドライブレンドする替わりに、「Nature Works 4032D」と、「Ecoflex F」と、「ビオノーレ1001」と、「SG-95」と、「スタバクゾールP」とを、  
 10 質量比55:10:25:10:1.5の割合でドライブレンドした以外は実施例 I-1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I-1 と同様にして、耐衝撃性及び耐熱性の評価を行い、更にまた、寸法安定性の評価を行った。また、耐加水分解性の評価として分子量保持率を求めた。その結果を5に示す。

15

【表5】

20

25

		実施例 I-14
配 合	Nature Works 4032D	55
	Ecoflex F ( $\Delta H_m=21.0\text{J/g}$ )	10
	ビオノーレ 1001 ( $\Delta H_m=58.0\text{J/g}$ )	25
	SG-95	10
	スタバクゾールP	1.5
アイゾット衝撃強度 ( $\text{kJ/m}^2$ )		30
荷重たわみ温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		57
寸法安定性		○
分子量保持率 (%)		93

表 5 から明らかなように、実施例 I - 1 4 の射出成形体は、アイゾット衝撃強度が  $15 \text{ kJ/m}^2$  以上、荷重たわみ温度が  $50^\circ\text{C}$  以上であり、耐衝撃性及び耐熱性ともに優れていることが分かった。更にまた、寸法安定性に優れたものであった。また、分子量保持率を算出したところ、  
5 90%以上の分子量保持率を示し、耐加水分解性の評価において良好な結果を示した。

(実施例 I - 1 5)

実施例 I - 1 1 において、Nature Works 4032D の替  
10 わりに Nature Works 4031D を用い、さらに、マイクロエース L1 を用いて、「Nature Works 4031D」と、「E  
a s t a r B i o」と、「マイクロエース L1」と、「スタバクゾール P」とを、質量比 70 : 15 : 15 : 1.5 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 1 1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られ  
15 た射出成形体について、実施例 I - 1 と同様にして、耐衝撃性及び耐熱性の評価を行い、また、実施例 1 - 1 1 と同様にして、耐加水分解性の評価として分子量保持率を求めた。その結果を表 6 に示す。

(実施例 I - 1 6)

20 実施例 I - 1 5 において、「Nature Works 4031D」と、「E a s t a r B i o」と、「マイクロエース L1」と、「スタバクゾール P」とを、質量比 70 : 15 : 15 : 3.0 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 1 5 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I - 1 と同様にして、耐衝撃性及  
25 び耐熱性の評価を行い、また、実施例 1 - 1 1 と同様にして、耐加水分解性の評価として分子量保持率を求めた。その結果を表 6 に示す。

(実施例 I - 17)

実施例 I - 15 において、スタバクゾール P の代わりにスタバクゾール I を用い、「Nature Works 4031D」と、「E a s t a r B i o」と、「マイクロエース L 1」と、「スタバクゾール I」とを、質量比 70 : 15 : 15 : 1.5 の割合でドライブレンドした以外は実施例 I - 15 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 I - 1 と同様にして、耐衝撃性及び耐熱性の評価を行い、また、実施例 I - 11 と同様にして、耐加水分解性の評価として分子量保持率を求めた。その結果を表 6 に示す。

【表 6】

		実施例 I - 15	実施例 I - 16	実施例 I - 17
15	配合			
	Nature Works 4031D	70	70	70
	Eastar Bio ( $\Delta H_m=21.6\text{J/g}$ )	15	15	15
	マイクロエース L 1	15	15	15
	スタバクゾール P	1.5	3.0	
	スタバクゾール I			1.5
	アイゾット衝撃強度 ( $\text{kJ/m}^2$ )	25	25	25
	荷重たわみ温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	57	57	57
20	分子量保持率 (%)	93	98	94

表 6 から明らかなように、実施例 I - 15 ~ 17 の射出成形体は、アイゾット衝撃強度が  $15\text{kJ/m}^2$  以上、荷重たわみ温度が  $50^{\circ}\text{C}$  以上であり、耐衝撃性及び耐熱性ともに優れていることが分かった。

また、電卓型の成形体について行った寸法安定性の評価は良好な結果

を示した。

## 実施例 II

### (実施例 II-1)

5 乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製の「Nature Works 4031D」(L-乳酸/D-乳酸=98.5/1.5、重量平均分子量20万)を用い、芳香族脂肪族ポリエステルとしてBASF社製の「Ecoflex」(テレフタル酸24モル%、アジピン酸26モル%、1,4-ブタンジオール50モル%、 $\Delta H_m = 21.0 \text{ J/g}$ 、 $T_g =$   
10  $-30^\circ\text{C}$ )を用い、脂肪族ポリエステルとして昭和高分子(株)製の「ビオノーレ1003」( $T_g$ が $0^\circ\text{C}$ 以下、 $\Delta H_m$ が $58 \text{ J/g}$ )を用いた。また、無機フィラーとして、平均粒子径が $2.5 \mu\text{m}$ のタルク(日本タルク社製、「SG-95」)を用いた。表7に示すように、「Nature Works 4031D」と、「Ecoflex」と、  
15 「ビオノーレ1003」と、「SG-95」とを、質量比で50:15:25:10の割合でドライブレンドした後、三菱重工(株)製の $40 \text{ mm } \phi$ 小型同方向二軸押出機を用いて $180^\circ\text{C}$ でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械(株)製の射出成形機「IS50E」(スクリー径 $25 \text{ mm}$ )を用い、 $L 200 \text{ mm} \times W 3$   
20  $0 \text{ mm} \times t 3 \text{ mm}$ 、または $t = 4 \text{ mm}$ の、厚さが異なる2種類の板材(以下、それぞれ「3mm板」、「4mm板」と称す)を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

- 1) 温度条件: シリンダー温度( $195^\circ\text{C}$ )、金型温度( $20^\circ\text{C}$ )
- 2) 射出条件: 射出圧力( $115 \text{ MPa}$ )、保持圧力( $55 \text{ MPa}$ )
- 25 3) 計量条件: スクリュー回転数( $65 \text{ rpm}$ )、背圧( $15 \text{ MPa}$ )

次に、得られた射出成形体をベーキング試験装置（（株）大栄科学精器製作所製、「DKS-5S」）内に静置し、70℃で3.5時間熱処理を行った。4mm板を用いてアイゾット衝撃強度、3mm板を用いて荷重たわみ温度の評価を行った。結果を表7に示す。

5

（実施例Ⅱ-2）

実施例Ⅱ-1において、「Nature Works 4031D」と、「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」との配合を、表7に示すように質量比で55：10：25：10の割合で  
10 ドライブレンドした以外は実施例Ⅱ-1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例Ⅱ-1と同様の評価を行った。その結果を表7に示す。

（実施例Ⅱ-3）

15 実施例Ⅱ-1において、「Nature Works 4031D」と、「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」との配合を、表7に示すように質量比で60：10：25：5の割合でドライブレンドした以外は実施例Ⅱ-1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例Ⅱ-1と同様の評価を行っ  
20 た。その結果を表7に示す。

（実施例Ⅱ-4）

実施例Ⅱ-1において、「Nature Works 4031D」と、「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と  
25 の配合を、表7に示すように質量比で55：15：15：15の割合でドライブレンドした以外は実施例Ⅱ-1と同様にして、射出成形体を作



製した。得られた射出成形体について、実施例Ⅱ－１と同様の評価を行った。その結果を表７に示す。

(実施例Ⅱ－５)

- 5 実施例Ⅱ－１において、「Nature Works 4031D」と、  
「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と  
の配合を、表７に示すように質量比で55：10：30：5の割合でド  
ライブレンドした以外は実施例Ⅱ－１と同様にして、射出成形体を作製  
した。得られた射出成形体について、実施例Ⅱ－１と同様の評価を行っ  
10 た。その結果を表７に示す。

(実施例Ⅱ－６)

- 実施例Ⅱ－１において、無機フィラーとして「SG-95」の替わりに  
「マイクロエースL-1」を用い、「Nature Works 403  
15 1D」と、「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「ミク  
ロエースL-1」との配合を、表７に示すように質量比で55：10：  
25 25：10の割合でドライブレンドした以外は実施例Ⅱ－１と同様にし  
て、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例Ⅱ－  
1と同様の評価を行った。その結果を表７に示す。

20

(実施例Ⅱ－７)

- 実施例Ⅱ－１において、「Nature Works 4031D」と、  
「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と  
の配合を、表７に示すように質量比で40：20：25：15の割合で  
25 ドライブレンドした以外は実施例Ⅱ－１と同様にして、射出成形体を作  
製した。得られた射出成形体について、実施例Ⅱ－１と同様の評価を行

った。その結果を表 7 に示す。

(実施例 II - 8)

実施例 II - 1 において、「Nature Works 4031D」と、  
5 「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と  
の配合を、表 7 に示すように質量比で 70 : 5 : 20 : 5 の割合でドライブレンドした以外は実施例 II - 1 と同様に、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 II - 1 と同様の評価を行った。その結果を表 7 に示す。

10

(比較例 II - 1)

実施例 II - 1 において、「Nature Works 4031D」と、  
「バイオノーレ1003」との配合を、表 7 に示すように質量比で 80 :  
20 の割合でドライブレンドした以外は実施例 II - 1 と同様に、射  
15 出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 II - 1 と同様の評価を行った。その結果を表 7 に示す。

(実施例 II - 9)

実施例 II - 1 において、更にカルボジイミド化合物としてポリカルボ  
20 ジイミド（ラインケミー社製の「スタバクゾール P」）を用いた。「Nature Works 4031D」と、「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と、「スタバクゾール P」との配合を、表 8 に示すように質量比で 55 : 10 : 25 : 10 : 1.0 の割合でドライブレンドした以外は実施例 II - 1 と同様に、射出成形  
25 体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 II - 1 と同様に、荷重たわみ温度の評価を行った。また、分子量保持率を求めた。その

結果を表 8 に示す。

(実施例 II-10)

実施例 II-1 において、「Nature Works 4031D」と、  
5 「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と、  
「スタバクゾールP」との配合を、表 8 に示すように質量比で 55 : 1  
0 : 25 : 10 : 2.0 の割合でドライブレンドした以外は実施例 II-  
1 と同様に、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、  
実施例 II-9 と同様の評価を行った。その結果を表 8 に示す。

10

(実施例 II-11)

実施例 II-1 において、「Nature Works 4031D」と、  
「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と、  
「スタバクゾールP」との配合を、表 8 に示すように質量比で 55 : 1  
15 0 : 25 : 10 : 3.0 の割合でドライブレンドした以外は実施例 II-  
1 と同様に、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、  
実施例 II-9 と同様の評価を行った。その結果を表 8 に示す。

(実施例 II-12)

20 実施例 II-1 において、「Nature Works 4031D」と、  
「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「SG-95」と、  
「スタバクゾールP」との配合を、表 8 に示すように質量比で 55 : 1  
0 : 25 : 10 : 4.5 の割合でドライブレンドした以外は実施例 II-  
1 と同様に、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、  
25 実施例 II-9 と同様の評価を行った。その結果を表 8 に示す。

## (実施例Ⅱ－１３)

実施例Ⅱ－１において、「Nature Works 4031D」と、「Ecoflex」と、「バイオノーレ１００３」と、「SG－９５」と、「スタバクゾールP」との配合を、表８に示すように質量比で５５：１  
５ ０：２５：１０：５．０の割合でドライブレンドした以外は実施例Ⅱ－  
１と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、  
実施例Ⅱ－９と同様の評価を行った。その結果を表８に示す。

10

15

20

25

【表 7】

	実施例 II								比較例 II
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Nature Works 4031D	50	55	60	55	55	55	40	70	80
Ecoflex 配合 ( $\Delta H_m=21.0\text{J/g}$ )	15	10	10	15	10	10	20	5	
ピオノール 1003 ( $\Delta H_m=58\text{J/g}$ )	25	25	25	15	30	25	25	20	20
SG-95	10	10	5	15	5		15	5	
マイクロエース L-1						10			
747 衝撃強度 ( $\text{kJ/m}^2$ )	47	30	25	49	54	26	58	19	10
荷重たわみ温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	56	57	58	57	56	57	52	60	59
寸法安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	×

5

10

15

20

25

【表 8】

	実施例 II-9	実施例 II-10	実施例 II-11	実施例 II-12	実施例 II-13
Nature Works 4032D	55	55	55	55	55
Ecoflex ( $\Delta H_m=21.6\text{J/g}$ )	10	10	10	10	10
バイオノーレ1003 ( $\Delta H_m=58.1$ )	25	25	25	25	25
SG-95	10	10	10	10	10
スタバクゾールP	1.0	2.0	3.0	4.5	5.0
分子量保持率 (%)	90	96	98	99	99
荷重たわみ温度 (°C)	57	57	57	55	53

表 7 から明らかなように、実施例 II-1 ～ 8 の射出成形体は、アイソット衝撃強度が  $20\text{ kJ/m}^2$  以上であり、荷重たわみ温度が  $55^\circ\text{C}$  以上であり、しかも寸法安定性にも優れていることが分かった。

また、表 8 から明らかなように、カルボジイミド化合物を、Nature Works 4031D、バイオノーレ1003、Ecoflex 及

びSG-95の合計質量が100質量部に対して、1.5～4.5の範囲内で添加した実施例II-10～13の射出成形体は、高い分子量保持率を有することが分かった。なお、カルボジイミド化合物の添加量は、Nature Works 4031D、バイオノーレ1003、Ecoflex及びSG-95の合計質量が100質量部に対して、2.0～3.0の範囲内であることが特に好ましい。

一方、比較例II-1の射出成形体は、荷重たわみ温度は50℃以上であって耐熱性は有するものの、耐衝撃性及び寸法安定性に劣ったものであることが分かった。

10

### 実施例 III

#### (実施例III-1)

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製の「Nature Works 4031D」(L-乳酸/D-乳酸=98.5/1.5、重量平均分子量20万)を用い、芳香族脂肪族ポリエステルとしてBASF社製の「Ecoflex」(テレフタル酸2.4モル%、アジピン酸26モル%、1,4-ブタンジオール50モル%、 $\Delta H_m = 21.0 \text{ J/g}$ 、 $T_g = -30^\circ\text{C}$ )を用い、脂肪族ポリエステルとして昭和高分子(株)製の「バイオノーレ1003」( $T_g$ が0℃以下、 $\Delta H_m$ が58 J/g)を用いた。また、珪酸化合物として、タルク(日本タルク社製、「マイクロエースL1」)を用いた。「Nature Works 4031D」と、「Ecoflex」と、「バイオノーレ1003」と、「マイクロエースL1」と、酸化チタンとを、質量比で50:10:30:10:1の割合でドライブレンドした後、三菱重工(株)製の40mmφ小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械(株)製の射出成形機「IS50E」(スク

25

リユー径 25 mm) を用い、L 100 mm × W 100 mm × t 3 mm の  
板材 (以下、「3 mm 板」と称す) を射出成形した。主な成形条件は以  
下の通りである。

- 1) 温度条件: シリンダー温度 (195℃)、金型温度 (25℃)
- 5     2) 射出条件: 射出圧力 (110 MPa)、射出時間 (1.5 秒)、  
保持圧力 (80 MPa)、保持時間 (3.0 秒)
- 3) 計量条件: スクリュー回転数 (110 rpm)、背圧 (10 MPa)

次に、得られたプレート型射出成形体について、耐変色性及び着色性  
10 の評価を行った。その結果を表 9 に示す。

(比較例 III-1)

実施例 III-1 において、「Nature Works 4031D」と、  
「バイオノーレ 1003」との配合を、表 9 に示すように質量比で 80 :  
15 20 の割合でドライブレンドした以外は実施例 III-1 と同様にして、射  
出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 III-1 と同  
様の評価を行った。その結果を表 9 に示す。

(比較例 III-2)

20     比較例 III-1 において、更に酸化チタンを用い、「Nature W  
o r k s 4031D」と、「バイオノーレ 1003」と、「酸化チタ  
ン」との配合を、表 9 に示すように質量比で 80 : 20 : 7 の割合でド  
ライブレンドした以外は実施例 III-1 と同様にして、射出成形体を作製  
した。得られた射出成形体について、実施例 III-1 と同様の評価を行っ  
25 た。その結果を表 9 に示す。



【表 9】

			実施例 Ⅲ－１	比較例 Ⅲ－１	比較例 Ⅲ－２
5	樹脂配合	Nature Works 4031D	50	80	80
		Ecoflex F ( $\Delta H_m=21.0J/g$ )	10		
		ビオノーレ 1003 ( $\Delta H_m=58J/g$ )	30	20	20
	タルク	マイクロエース L 1	10		
10	酸化チタン		1		7
	耐変色性	50 時間	○	×	○
		100 時間	○	×	○
		200 時間	○	×	○
		500 時間	○	×	○
		耐変色性判定	合格	不合格	合格
15	着色性	イ. ライトグリーン	○	○	×
		ロ. イエロー	○	○	×
		ハ. オレンジ	○	○	×
		着色性判定	合格	合格	不合格
総合評価			合格	不合格	不合格

20 表 9 から明らかなように、実施例Ⅲ－１の射出成形体は、耐変色性及び着色性ともに合格レベルのものが得られ、総合評価においても合格レベルのものであった。一方、比較例Ⅲ－１及びⅢ－２は、耐変色性または着色性のいずれかにおいて不合格レベルのものであり、総合評価において、不合格レベルのものであった。

25

すなわち、本発明の射出成形体は、生分解性に優れており、また、日

- 本工業規格 J I S K - 7 1 1 0 に基づくアイゾット衝撃強度（ノッチ付き、23℃）が 15 k J / m<sup>2</sup> 以上であり、日本工業規格 J I S K - 7 1 9 1 に基づく荷重たわみ温度（A 法、エッジワイズ方向）が 50℃ 以上であり、耐衝撃性及び耐熱性ともに優れている。さらにまた、乳酸系
- 5 樹脂の配合量を多くすることができるので、製品を安定して、かつ安価に供給することができる。樹脂組成物に更に加水分解防止剤を配合した場合には、成形体が、長期に保管されたり、長期にわたって使用されても、また、高温多湿下で保存されても、空気中の水蒸気や外部からの水分等によって加水分解を起こすこともなく、機械物性の低下を招くこと
- 10 もない。

本発明の樹脂組成物は、リサイクルが可能であり、また、地球温暖化防止に役立つ、環境型社会に適応しうる樹脂組成物である。また、本発明によれば、枯渇性資源の節約を図ることができる。

- 本発明の樹脂組成物は、射出成形法、射出圧縮成形法等に限定される
- 15 ことなく、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、発泡成形法等にも適用することができ、例えば、家電製品、自動車部品、日常品、その他一般成形品として、従来の汎用樹脂からなる製品と同様に、あるいは共に利用することが可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 乳酸系樹脂と、(B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリ  
5 リエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとを含有し、該 (B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以  
10 下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを  $5 \sim 25$  質量%含有することを特徴とする樹脂組成物。
2. (a) 乳酸系樹脂と、(B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリ  
15 リエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとを、合計質量で  $90 \sim 70$  質量%、及び、(C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50\text{ J/g} \sim 70\text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルを、  
20  $10 \sim 30$  質量%含有することを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。
3. (D) 平均粒径が  $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の無機フィラーを  $5 \sim 20$  質量%の範囲内で、更に含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。
4. 前記 (A) 乳酸系樹脂と、前記 (B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5\text{ J/g} \sim 30\text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリ  
25 族脂肪族ポリエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^{\circ}\text{C}$  以

下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルと、前記 (C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとの合計質量が 100 質量部  
5 に対して、カルボジイミド化合物を 0.5 ~ 10 質量部含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

5. 前記 (A) 乳酸系樹脂と、前記 (B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルと、前記 (C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとの合計質量が 100 質量部  
10 に対して、分子量が 200 ~ 2,000 の範囲にあるエステル化合物を 0.5 ~ 5 質量部配合することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

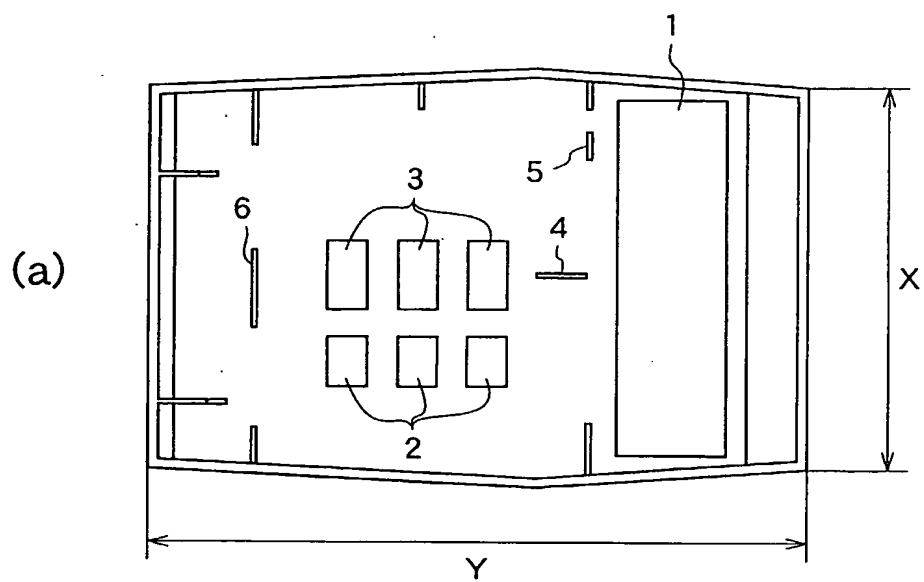
6. 前記 (A) 乳酸系樹脂と、前記 (B) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である芳香族脂肪族ポリエステル、及び／又は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $5 \text{ J/g} \sim 30 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルと、前記 (C) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下で、結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が  $50 \text{ J/g} \sim 70 \text{ J/g}$  である、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとの合計質量が 100 質量部  
20 に対して、屈折率が 2.0 以上である隠蔽性向上剤を 0.1 ~ 5 質量部の範囲内で配合することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

7. 請求項 1 から 6 のいずれかに記載の樹脂組成物を射出成形することにより形成されることを特徴とする射出成形体。

8. 射出成形によって形成された成形体を、更に、温度 60℃～130℃の範囲で結晶化させることを特徴とする請求項 7 記載の射出成形体。

1 / 1

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/04, C08K5/10, C08K5/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-128918 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 09 May, 2002 (09.05.02), Column 6, lines 26 to 40 (Family: none)	1 2-8
P,X	JP 2003-261756 A (Unitika Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Column 12, lines 42 to 50 (Family: none)	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/04、C08K 5/10、C08K 5/29

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/00-67/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-128918 A (三菱樹脂株式会社) 2002.05.09、第6欄第26-40行 (ファミリーなし)	1 2-8
PX	JP 2003-261756 A (ユニチカ株式会社) 2003.09.19、第12欄第42-50行 (ファミリーなし)	1、7

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456